

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-159543

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C03C 4/12  
C03C 3/066  
C03C 3/068  
C03C 3/078  
C03C 3/083  
C03C 3/085  
C03C 3/087  
C03C 3/089  
C03C 3/093  
C03C 3/097  
C09K 11/00  
C09K 11/59  
C09K 11/62  
C09K 11/63  
C09K 11/67

(21)Application number : 11-255650

(71)Applicant : OHARA INC

(22)Date of filing : 09.09.1999

(72)Inventor : FU KETSU  
OCHI YASUO

(30)Priority

Priority number : 10268137    Priority date : 22.09.1998    Priority country : JP

## (54) LUMINOUS FLUORESCENT GLASS AND GLASS CERAMIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a luminous glass and a glass ceramic having more various afterglow colors and more excellent moldability than those of conventional phosphor in spite of excellent afterglow characteristics.

SOLUTION: This luminous glass or a glass ceramic is obtained by mixing a composition comprising 30-65 mol% SiO<sub>2</sub>, 20-50 mol% ZnO, 0-20 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-20 mol% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-15 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-20 mol% MO (M is one or more kinds of elements selected from Mg, Ca, Sr and Ba), 0-15 mol% R<sub>2</sub>O (R is one or more kinds of elements selected from Li, Na and K) and 0-8 mol% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ZrO<sub>2</sub>+ SnO<sub>2</sub> with 0-5 mol% LnXOY (Ln is one or more kinds of elements selected from Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Mn) as an activator or an auxiliary activator.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-159543

(P2000-159543A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

C 0 3 C 4/12

C 0 3 C 4/12

3/066

3/066

3/068

3/068

3/078

3/078

3/083

3/083

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-255650

(71) 出願人 000128784

株式会社オハラ

(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999. 9. 9)

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

(72) 発明者 傳 杰

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株

(31) 優先権主張番号 特願平10-268137

式会社オハラ内

(32) 優先日 平成10年9月22日 (1998. 9. 22)

(72) 発明者 越智 康雄

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

式会社オハラ内

(74) 代理人 100070747

弁理士 坂本 徹 (外1名)

(54) 【発明の名称】 蓄光性蛍光ガラスおよびガラスセラミックス

(57) 【要約】

【課題】 残光特性が良好でありながら、従来の蛍光体よりも多様な残光色と良好な成形性を有する、蓄光性ガラスおよびガラスセラミックスを提供する。

【解決手段】 モル%で、 $\text{SiO}_2=30\sim65\%$ 、 $\text{ZnO}=20\sim50\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=0\sim20\%$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3=0\sim20\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3=0\sim15\%$ 、 $\text{MO}=0\sim20\%$  (但し、MはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素)、 $\text{R}_2\text{O}=0\sim15\%$  (但し、RはLi、Na、Kから選ばれる1種または2種以上の元素)、 $\text{P}_2\text{O}_5+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2=0\sim8\%$ を含む組成に、賦活剤または助賦活剤として、 $\text{LnXO}_Y=0\sim5\%$  (但し、LnはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mnから選ばれる1種または2種以上の元素) を添加することを特徴とする蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックス

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 モル%で

SiO <sub>2</sub>	30～65%
ZnO	20～50%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～20%
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～20%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～15%
MO	0～20%

但し、MはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素

R <sub>2</sub> O	0～15%
------------------	-------

但し、RはLi、Na、Kから選ばれる1種または2種以上の元素

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +ZrO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	0～8%
---	------

を含む組成に、賦活剤または助賦活剤として、

LnXO <sub>Y</sub>	0～5%
-------------------	------

但し、LnはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mnから選ばれる1種または2種以上の元素を添加することを特徴とする蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックス。

【請求項2】 前記組成において、MはCa、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素であることを特徴とする、請求項1に記載の蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックス。

【請求項3】 前記組成において、LnはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mnから選ばれる1種または2種以上の元素で、且つ、EuまたはDyを含む場合は、EuまたはDyのいずれか一方の元素のみを含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックス。

【請求項4】 前記組成において、LnはTbまたはMnから選ばれる1種または2種の元素であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックス。

【請求項5】 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>および/またはZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶相を含有することを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は紫外線照射による残光特性を有し、しかも残光時間が長く残光色が多様な、新規な蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 蛍光とは、外部からの刺激（励起）によって物質が可視域付近の光を発する現象であり、蛍光灯、放電ランプ、CRT（Cathod Ray Tube）いわゆるブラウン管などの発光がこれを用いてい

る。蛍光を発する物質を蛍光体というが、励起停止後に目に感じられる程度の時間（0.1秒程度以上）の蛍光が続く場合、これを燐光と呼び、さらに燐光の続く時間（すなわち残光時間）が室温で数時間に及ぶような長残光性を持つ蛍光体を、蓄光性蛍光体と呼んでいる。

【0003】 このような蓄光性蛍光体としては硫化物系と酸化物系が知られている。ZnS：Cuは数十年前に実用化された代表的な硫化物系蓄光性蛍光体である。しかし残光時間がせいぜい3時間程度で短いという問題点があり、更に日光に含まれる紫外線と大気中に含まれる水分により、ZnS+H<sub>2</sub>O→ZnO+H<sub>2</sub>Sの形に分解され、蛍光体粒子自体が黒化し、これに伴い残光輝度も低下するため、短時間で著しい機能低下を生じるという欠点を持っている。そのため、これら蓄光体は主に夜光時計や屋内の夜間表示など、非常に限られた用途に限定されていた。

【0004】 一方、酸化物系の中で代表的な蓄光性蛍光体としてm(Sr<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)・nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：中国特許CN1053807A、(Zn<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Mg<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>)O・n(Ga<sub>1-z</sub>Al<sub>z</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：特開平10-88126が報告されている。これらの蓄光性蛍光体は残光輝度が高く、さらに残光時間も長いという特徴に加えて、化学耐久性、耐光性に優れるという特性を持っている。そのため、これらの蛍光体は既存の夜光時計や屋内の夜間表示などの狭い用途の以外に、防災標識、位置認識用危険防止の表示、装飾品等への幅広い用途も期待される。しかし、これら既存の蓄光性蛍光体は全て焼結法により作製されたもので、製造過程が煩雑で、また所望の形状に容易に成形し難く、しかも蛍光体自体が透明なものが得難い。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は製造過程が簡単で、成形性に富む蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックスを提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、SiO<sub>2</sub>とZnOを基本成分としたガラス系について詳細な実験を行った結果、これらのガラスの特定組成においてのみ蓄光性を有すること、さらに希土類元素またはMnを添加することにより残光輝度が向上し、しかも残光色調が多様になること、また、前記ガラスを結晶化させることによりZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>および/またはZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶を生成し、これにより更に良好な残光特性を有するガラスセラミックスとなることを見だし、本発明をなすに至った。

【0007】 すなわち、請求項1に記載の発明は、モル%で

SiO <sub>2</sub>	30～65%
ZnO	20～50%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～20%

$Ga_2O_3$  0~20%

$B_2O_3$  0~15%

$MO$  0~20%

但し、MはMg, Ca, Sr, Baから選ばれる1種または2種以上の元素

$R_2O$  0~15%

但し、RはLi, Na, Kから選ばれる1種または2種以上の元素

$P_2O_5 + ZrO_2 + SnO_2$  0~8%

を含む組成に、賦活剤または助賦活剤として、

$Ln_xO_y$  0~5%

但し、LnはY, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mnから選ばれる1種または2種以上の元素を添加することを特徴とする蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックスであり、請求項2に記載の発明は、前記組成において、MはCa, Sr, Baから選ばれる1種または2種以上の元素であることを特徴とする、請求項1に記載の蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックスであり、請求項3に記載の発明は、前記組成において、LnはY, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mnから選ばれる1種または2種以上の元素で、且つ、EuまたはDyを含む場合は、EuまたはDyのいずれか一方の元素のみを含むことを特徴とする、請求項1または2に記載の蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックスであり、請求項4に記載の発明は、前記組成において、LnはTbまたはMnから選ばれる1種または2種の元素であることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックスであり、請求項5に記載の発明は、 $Zn_2SiO_4$ および/または $ZnGa_2O_4$ 結晶相を含有することを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の蓄光性蛍光ガラスセラミックスである。

【0008】本発明の蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックスにおいて、 $SiO_2$ はガラス形成成分として必須であり、またこのガラスを結晶化してより良好な残光特性を有するガラスセラミックスとした場合には、蓄光性向上の要因となるホスト結晶： $Zn_2SiO_4$ 結晶を構成するのに必要な重要な元素である。 $SiO_2$ 量は30mol%未満では原ガラスが不安定になり、また65mol%を超えると原ガラスの溶融が困難になるため、ガラス、ガラスセラミックスのいずれの場合においても30~65mol%とするべきである。尚、好ましい範囲は35~60%である。

【0009】 $ZnO$ はガラスの蓄光性をもたらすための必須成分であり、又ガラスの融点を下げる効果もある。更にこのガラスを結晶化してより良好な残光特性を有するガラスセラミックスとした場合、蓄光性向上の要因となるホスト結晶 $Zn_2SiO_4$ または $ZnGa_2O_4$ を構成するのに必要な成分である。 $ZnO$ 量が20mol%未

満では良好な特性を有するガラスが得られず、またガラスセラミックスとした場合には、前記のホスト結晶が析出しにくく良好な特性を有するガラスセラミックスも得られない。また50mol%を超えるとガラスが不安定になり、これが原因で良好な残光特性を有するガラス及びガラスセラミックスを得ることもできない。

【0010】 $Al_2O_3$ または $Ga_2O_3$ 成分は、ガラスの安定性と残光輝度が向上に寄与するが、その量が20mol%を超えるとガラスの安定性および残光輝度は低下してしまう。但し、このガラスを結晶化してガラスセラミックスとした場合、 $Ga_2O_3$ は残光特性を向上させる $ZnGa_2O_4$ 結晶を得るための成分であり、この結晶相を得ようとする場合には、その含有量が5mol%以上としなければならない。

【0011】 $B_2O_3$ はガラスの安定性と溶融性を改善する効果を有するため、15mol%まで添加し得る。

【0012】アルカリ土類酸化物(MgO, CaO, SrO, BaO)及びアルカリ酸化物(Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O)はガラスの融点を下げる効果があるので、アルカリ土類酸化物の1種または2種以上を合計で20mol%まで、アルカリ酸化物の1種または2種以上を合計で15mol%までそれぞれ添加し得る。尚、アルカリ土類金属については、CaO, SrO, BaOの中から選ばれる1種または2種以上であることが、前記効果の点において好ましい。

【0013】 $P_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ は蓄光性ガラスセラミックスを得る場合に添加し得る成分であり、これらの添加により所望の結晶相が析出しやすくなるが、その添加量が合計で8mol%以下に制限すべきであり、その量を超えると原ガラスの溶融性と安定性が悪くなる。

【0014】希土類元素：Ln(但し、Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mnから選ばれる1種または2種以上の元素)、Mn成分は残光特性の向上と残光色の多様化に寄与する成分があるが、それらの添加量が5mol%を超えると濃度消光が起こり、残光特性がかって低下してしまう。より良好な残光特性のためには、希土類元素：LnはY, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mnから選ばれる1種または2種以上の元素で、且つ、EuまたはDyを含む場合は、EuまたはDyのいずれか一方の元素のみを含むことが好ましく、更にLnはTbまたはMnから選ばれる1種または2種の元素であることが、更に好ましい。

【0015】また、ガラスの溶融性を更に向上するためにPbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を添加することも可能であるが、それらの量は5mol%以下に制限すべきである。それ以上を添加すると所望の残光特性を著しく低下させてしまう。

## 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の蓄光性蛍光ガラス及びガラスセラミックスは以下の方法により製造することができる。すなわち、各出発原料を所定の比に秤量し均一に混合した後、白金またはアルミナるつぼを用いて目的の残光色に応じて空气中、窒素、還元等の雰囲気中で1300～1550℃で1～6時間溶解する。その後、このガラス融液を鉄板上にキャストし、ガラスを得る。ガラスセラミックスを作製する場合はそのガラスをガラス転移温度より高い温度で熱処理し、ガラスセラミックスを得る。また、直接ガラス融液をキャストすることによって蓄光性蛍光ガラスセラミックスを得ることもある。

## 【0017】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 【0018】

【実施例1】原料としてSiO<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、ZnO、LiCO<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>を使用する。これらをmol比で、SiO<sub>2</sub>=50、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4、ZnO=36、Li<sub>2</sub>O=6、MnO=0.5という組成になるように

秤量し、均一に混合した後、還元雰囲気中で1480℃で2時間溶融した。その後、ガラス融液を鉄板上にキャストし、ガラスを作製した。このガラスは紫外線を照射した後、図1に示すように590nm付近にピークを持つ発光特性を有し、目視でオレンジ色の残光が観察された。

## 【0019】

【実施例2】原料としてSiO<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、ZnO、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>を使用する。これらをmol比でSiO<sub>2</sub>=50、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10、ZnO=40、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0.4という組成になるように秤量し、均一に混合した後、1500℃で2.5時間溶融した。その後、ガラス融液を鉄板上にキャストし、ガラスを作製した。このガラスは紫外線を照射した後、図2に示すように545nm付近に主ピークを持つ発光特性を有し、目視で緑色の残光が観察された。

【0020】実施例1または実施例2と同じ方法で実施例3～16を作製し、それらの組成比と残光色を表1にまとめた。

## 【0021】

【表1】

No.	ガラス組成	残光色*
1	54SiO <sub>2</sub> ・4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・36ZnO・6Li <sub>2</sub> O・0.5MnO	オレンジ
2	50SiO <sub>2</sub> ・10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・40ZnO・0.4Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緑
3	52SiO <sub>2</sub> ・6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・37ZnO・5K <sub>2</sub> O・0.1MnO	オレンジ
4	50SiO <sub>2</sub> ・10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・40ZnO・0.7MnO	オレンジ
5	50SiO <sub>2</sub> ・10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・40ZnO・0.3MnO・0.1Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	オレンジ
6	50SiO <sub>2</sub> ・8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・37ZnO・5CaO・1MnO	オレンジ
7	54SiO <sub>2</sub> ・9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・36ZnO・1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ・0.3Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緑
8	44SiO <sub>2</sub> ・10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・46ZnO・0.2Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緑
9	50SiO <sub>2</sub> ・3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・35ZnO・15MgO・0.2Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緑
10	48SiO <sub>2</sub> ・8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・39ZnO・5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・1Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緑
11	50SiO <sub>2</sub> ・10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・40ZnO・0.2Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緑
12	50SiO <sub>2</sub> ・10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・40ZnO・0.2Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緑
13	50SiO <sub>2</sub> ・10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・40ZnO・0.2Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・0.1Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緑
14	50SiO <sub>2</sub> ・10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・40ZnO・0.2Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・1Cd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緑
15	52SiO <sub>2</sub> ・5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・38ZnO・0.2Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緑
16	50SiO <sub>2</sub> ・10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・40ZnO・0.2Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	青

#：紫外線照射停止後の発光色

## 【0022】

【実施例17】実施例2と同様な方法でmol比で50SiO<sub>2</sub>・10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・40ZnO・0.2Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>という組成のガラスを作製した。さらにこのガラスを還元雰囲気中で1000℃で2時間熱処理し、ガラスセラミックスを作製した。得られたガラスセラミックスはX線回折法によりZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>結晶相を含有し、図3に示すように390nm付近にピークを持つ発光特性を有し、目視で青色の発光が観察された。

## 【0023】

【実施例18】実施例2と同様な方法でmol比で40SiO<sub>2</sub>・10B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・12Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・28ZnO・10MgO・0.3MnOという組成のガラスを作製し

た。さらにこのガラスを還元雰囲気中で900℃で2時間熱処理し、ガラスセラミックスを作製した。得られたガラスセラミックスはX線回折法によりZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>とZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶相を含有し、図4に示すように515nm付近に主ピークを持つ発光特性を有し、目視で緑色の発光が観察された。

【0024】実施例18と同様な方法で実施例19～39を作製し、表2および表3に各実施例の組成比、熱処理条件、主結晶相、残光色をまとめた。表1～3に示すように、本発明の蓄光性蛍光体材料は青色から赤まで幅広い残光色を有することがわかる。さらに紫外線照射停止後、暗所で3時間以上発光することが確認された。

## 【0025】

【表2】

No.	ガラスセラミックス組成	熱処理条件	主結晶相	残光色*
17	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.2\text{Pr}_2\text{O}_3$	1000°C-2H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
18	$40\text{SiO}_2 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 28\text{ZnO} \cdot 10\text{MgO} \cdot 0.3\text{MnO}$	900°C-2H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$	緑
19	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 1\text{P}_2\text{O}_5$	950°C-2H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
		700°C-2H	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
		950°C-1H 還元雰囲気		
20	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 1\text{ZrO}_2$	950°C-2H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
21	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 1\text{SnO}_2$	950°C-2H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
22	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 1\text{K}_2\text{O}$	950°C-2H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
23	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.2\text{Tm}_2\text{O}_3$	1000°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
24	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO}$	1050°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
25	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.4\text{Nd}_2\text{O}_3$	1000°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
26	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.3\text{La}_2\text{O}_3$	1000°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
27	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.3\text{Ce}_2\text{O}_3$	1000°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
28	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.3\text{Sm}_2\text{O}_3$	1000°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
29	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.3\text{Eu}_2\text{O}_3$	1000°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
30	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.3\text{Ho}_2\text{O}_3$	1000°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
31	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.3\text{Er}_2\text{O}_3$	1000°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青

【0026】

【表3】

No.	ガラス組成	熱処理条件	主結晶相	残光色*
32	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.3\text{Yb}_2\text{O}_3$	1000°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
33	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.3\text{Lu}_2\text{O}_3$	1000°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	青
34	$50\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{ZnO} \cdot 0.2\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{MnO}_2$	950°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	緑
35	$50\text{SiO}_2 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{ZnO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 5\text{BaO} \cdot 0.2\text{MnO}$	900°C-5H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	緑
36	$47\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{ZnO} \cdot 0.7\text{MnO}$	920°C-2H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$	緑
37	$54\text{SiO}_2 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 36\text{ZnO} \cdot 6\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.1\text{MnO}$	850°C-2H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	緑
38	$56\text{SiO}_2 \cdot 36\text{ZnO} \cdot 8\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.3\text{MnO}$	850°C-2H 還元雰囲気	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	緑
39*	$37\text{SiO}_2 \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 28\text{ZnO} \cdot 18\text{MgO} \cdot 0.1\text{MnO}$	—	—	オレンジ

\*: キャストで作製したガラスセラミックス

#: 紫外線照射停止後の発光色

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、成形性に富み、残光時間が長く、残光色が多様な蓄光性蛍光ガラスまたはガラスセラミックスを容易に得ることができる。そしてこれらの材料は視認表示、各種標識、装飾品、レジャー用

品、建築材等、従来の蓄光性蛍光体よりも幅広い分野に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

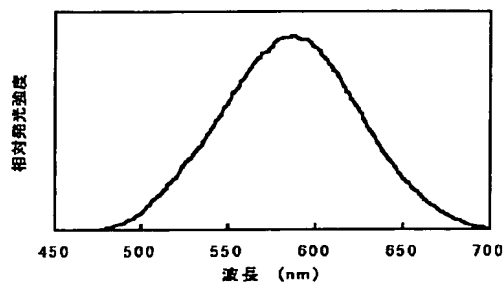
【図1】実施例1の励起停止後の発光スペクトルである。

【図2】実施例2の励起停止後の発光スペクトルである。

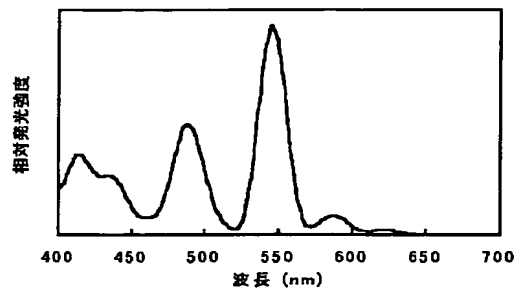
【図 3】実施例 17 の励起停止後の発光スペクトルである。

【図 4】実施例 18 の励起停止後の発光スペクトルである。

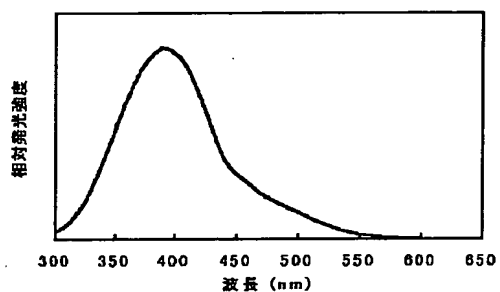
【図 1】



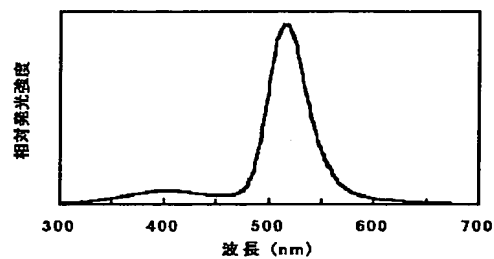
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 03 C 3/085  
3/087  
3/089  
3/093  
3/097

C 03 C 3/085  
3/087  
3/089  
3/093  
3/097

C 09 K 11/00  
11/59 CPB  
11/62 CPB  
11/63 CPB  
11/67 CPB

C 09 K 11/00 D  
11/59 CPB  
11/62 CPB  
11/63 CPB  
11/67 CPB